



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1936, 10(6): 359-365

ISSUE DATE:

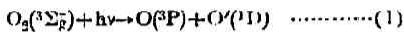
1936-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46068>

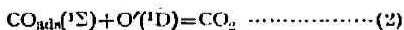
RIGHT:

抄 録

68. シューマン領域に於ける一酸化炭素
の光化学的酸化B. Popov, Acta Physicochim. U. R. S. S.,
3, 223~244 (1935).炭素はシューマン領域即ち λ 1750~1300Å の光
を吸収して、原子に分解する。この場合、普通の O 原子の他に準安定状態の
O(^1D) 原子を生ずるが故に、之が如何なる化学作
用を爲すかは甚だ興味のある事である。

反応管は長さ 20cm の石英管にて、其の一端に非
常に薄い石英膜を隔てて、石英製の水素放電管（紫
外線光源）を直接に熔接する。実験條件を簡単なら
しめる爲に、低圧 (0.01~1mmHg) にて実験を行ひ、
壓力を Pirani 壓力計にて測る。反應管は最初よく
加熱と排氣とによりて吸着瓦斯を除きたる後、原子
状態酸素にて十分に處理する。之に適當量の O_2 と CO
との混合氣（常に O_2 過剰とす）を入れ、光を照射
すれば直ちに壓力の減少を來す。反應速度は最初は
殆ど一定にて、數分後急激に速度を減じて止む。此
の全壓の變化は丁度始の CO 分壓の $1\frac{1}{2}$ 倍に當り、
 $CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$ なる關係が化學量論的に成立する。
（生成せる CO_2 は液體空氣にて固化せしむ。）

始めの CO 分壓を一定とする時は、反應速度は
 O_2 分壓に正比例し、又始めの O_2 分壓を一定にす
る時は、CO 分壓の小なる間は速度は之に比例し、
或る分壓に於て飽和を來しそれより之に無關係とな
る。この關係を表はす曲線は、丁度 CO の吸着等
温曲線に相當してゐると見られる。従つて反應機構
として石英壁に吸着してゐる CO と、之に衝突し
た O 原子とが互に結合すると考へらる。Harteck 及
Kopsch の實驗 [Z. physik. Chem. B12, 327 (1931)]
に依れば、正規状態の O(^3P) は CO と反應がし難
い。従つて此の際には電子スピン保存律より準安定
状態の O(^1D) が反應に與かる。即ち



斯の反應機構の假定により反應速度式を求むれば

$$V = \frac{dn_{CO_2}}{dt} = k \frac{n_{CO} n_{O^1D}}{n_{CO} + n_{CO_2}} \quad \dots\dots\dots(3)$$

茲に k は比例恒數、 n_{CO} は 1cm^2 に吸着せる CO

數、 n_{O^1D} は 1sec に 1cm^2 に衝突する O' の數である。
今 n_{CO} に Langmuir 吸着等温式を代入し、 n_{O^1D} に種
々の假説を入れて計算を行へば

$$V = \frac{a n_{CO} n_{O^1D}}{b + n_{CO}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

を得る茲に a, b は恒數である。此の式は分壓に對
する反應速度の影響をよく表はしてゐる。（北川）

69. 低速 K^+ イオンによる非弾性
衝突の條件の研究

O. Schmidt, Z. Elektrochem., 42, 8~21 (1936).

著者は 200 Volt 及 25 Volt の K^+ イオンをI. Hg, X, Kr, Ar, Ne, O_2 , N_2 , CH_3Cl , CO_2 .II. C_4H_{10} , C_2H_6 , CH_4 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_4H_8 , C_2H_2 ,
CO, NH_3 , He, H_2 .

なる種々の瓦斯或は蒸氣分子に衝突させた結果大體
に於て I に屬する分子は弾性衝突をなし II の分子
は非弾性衝突 (K^+ の運動のエネルギーが被衝突分
子の内部エネルギーになる) をする事を確めた。實
驗方法は Dempster の方法により K^+ の質量スペ
クトルをとりその分布曲線が I 或は II の分子の存
在により變化する有様を觀察するにある。

理論的には非弾性衝突の條件として次の三つが考
へられる。a) 二つの衝突分子の持つエネルギーが
少くとも活性化熱よりも大である事、b) 衝突して
ゐる時間、c) 遷移確率。

Zener に依れば衝突が非弾性的である確率即ち衝
突中に 1 なる状態から 2 なる状態に移る確率 P は

$$P = \left[\frac{2\pi W_{12}}{h} (1 + \epsilon_1 \epsilon_2) e^{-\pi \epsilon_1^2} \right]^2$$

で與へられる。こゝに W_{12} は最も接近した時に於
ける相互作用のエネルギーの状態 1 及び 2 に關するマ
トリックス要素であり、 τ は衝突してゐる時間、 β は
 $2\pi \tau \frac{\Delta E}{h}$ で ΔE は 1→2 なる變化による内部エネルギ
の變化量である。又 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ は 1 に近い値を持つて
ゐる。衝突時間が長いと非弾性衝突を起し易い事にな
るがこの衝突時間 τ は分子が“軟い”ほど大であ
ると考へられる。この“軟さ”を大體評價する爲
に次の二つのものを考へた。その一つは反撥指數で
あり他の一つは荷電密度 ρ である。二つの同様な分

子が接近した時その間のポテンシャルエネルギー U と距離 r との関係は $U = -\frac{A}{r^a} + \frac{B}{r^b}$ となる (A, B, b, n は恒数). $n > b$ であつて n は状態式の第二ウィリアル係数から求められる. n が小なる分子は反撥力弱く軟いと考へられる. 次に分子の容積を V , 電子の数を N とすれば ρ は $\frac{N}{V}$ で與へられる. ρ の小なるものも軟いと考へられる. 實驗上非弾性衝突をした分子は上の考への如く n 或は ρ が小さいものであつた. 双極子能率は本實驗に於ては衝突の結果に著しき影響を及ぼさない. 又同族列の炭化水素では自由度の大なるものの方が深山のエネルギーを K^+ から奪取る. (田村)

70. 溶液内の分子衝突機構と光化学反応

E. Rabinowitch & W. C. Wood,

Trans. Farad. Soc., 52, 1381~87 (1930).

今二個の分子の衝突を考へるに、衝突してゐる時間 (τ) 及び衝突状態に於て見出す確率 (z) は溶液中に於ても若しその分子 (溶質分子) と溶媒分子との相互作用が弱く、衝突分子同志の相互作用及び運動エネルギーが溶媒により影響されぬ場合 (永久ガスの溶液, CCl_4 中の I_2 等) は單に瓦斯状態に於ても同一である. 従つて溶質分子相互間の衝突数 (z) 及びその逆数關係にある衝突間の平均時間 $\theta (z = 10^{10} \text{sec}^{-1})$ に比べ $\tau = 10^{-12} \sim 10^{-13} \text{sec}$ は略し得るから $z = \frac{1}{\theta}$ は溶解によつて變る事はない. 然しかゝ理想溶液の場合に於ても衝突間の時間の分配律に關して重要な差違が生ずるものである. 即ち衝突は集團をなして起る様になる. かゝる衝突團 (collision-set) 内での各衝突間の時間は非常に短くなり、それに應じ全衝突数は同一であるから各衝突團間の時間は長くなる. この原因は一度衝突した二個の分子は溶媒分子に取圍まれてゐるから、擴散によりこれらの團を通れる機會を得て全く分離するまで數回繰返し衝突する爲による. 著者は簡單な機械的モデルを作り實際に衝突回数測定し、溶媒粒子の密度と一つの衝突團中に起る衝突回数の平均値 (\bar{n}) との關係を見出した. その結果より枯調でない溶液、例へば液體アルゴン (體積密度25%), CCl_4 (35%) では $\bar{n} = 2 \sim 3$ である事が解つた. 又この値は擴散係数より計算して見ても妥當なものである.

この溶液中に於ける衝突機構の集團的性質は二分子熱反應、螢光の消滅、ゾルの電解質による凝固に於

て考慮されたと同様、光化学反應に於ても考慮すべきである. 一團中の平均衝突数は \bar{n} ならば衝突した二個の分子が次の衝突前に分離する確率は $1/\bar{n}$ である. 光分解に於ては、これは光により解離して出來た原子又は遊離基が初期再結合 (primary recombination, Trans. Farad. Soc., 30, 120; 物化の進歩 8, 抄録14 (1934).) から通れる確率である. 即ち、光量子生成率は初期再結合により減少する. 然しながら一方各衝突團間の時間の増加即ち出來た原子又は遊離基の平均生命の増加がある. 前者は $1/\bar{n}$ に、後者は \bar{n} に比例するから兩者の影響は相殺する. 従つて照射されてゐる溶液の原子又は遊離基の定常濃度、更にそれに比例する光化学反應の速度は初期再結合には無關係である. 尚、原子又は遊離基の有する運動エネルギーが大になると初期再結合により通れる確率が多くなると考へられる. これはそれらの質量が溶媒分子の質量より大なる場合に起るもので、例へばある水溶液の反應では光量子生成率は波長により大いに影響される. 然し CCl_4 中の I_2 の光分解の如く質量關係の反對なる場合 ($I = 127 > CCl_4 = 156$) は影響されぬだろう. 實際、 I 原子は $^2P_{1/2}$ の活性状態では初期再結合をしないと一般に考へられるが、それを作るに充分なエネルギーを與へる 5000\AA 以下の波長の場合にも量子生成率の増加は認められなかつた. 即ち、初期再結合 (衝突機構の集團性) の存在は光化学反應に影響を與へぬ. (水渡)

71. OH 基の動力學

A. A. Frost & O. Oldenberg,

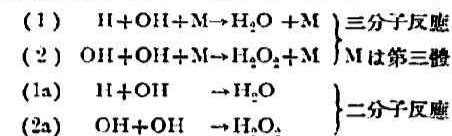
J. Chem. Phys., 4, 642 (1936).

H_2O 蒸氣の放電によつて生じた OH が放電停止後數分の一秒間存続し遂に消失するまでの機構を動力學的に研究した. 本研究の特色は OH の吸收帶 3064\AA ($0 \rightarrow 0$) の迴轉線の強度を各實驗に就いて顯微鏡的に比較し、以つて OH の相對濃度を決定したことである. この實驗結果によれば、放電停止後の時間 t と $\frac{1}{[OH]}$ は直線關係にあり、この傾斜を k とする. 著者は各 H_2O 壓力、及び He 添加の場合について k を測定し次表の如き結果を得た.

| Plate number. | H_2O mmHg | He mmHg | k |
|---------------|-------------|---------|-----|
| 1 | 1.3 | 0 | 24 |
| | 2.6 | 0 | 24 |
| | 5.2 | 0 | 48 |

| | | | | |
|---|---|-----|-----|----|
| 2 | { | 1.0 | 0 | 14 |
| | | 2.0 | 0 | 17 |
| | | 4.1 | 0 | 30 |
| 3 | { | 1.0 | 0 | 13 |
| | | 1.0 | 7.2 | 31 |

さて H_2O , H , OH を反応物質とすれば OH の再結合には次の四つの場合が考へられる。



(1), (2) の場合は $[\text{H}] \sim [\text{OH}]$ と假定し $-\frac{d[\text{OH}]}{dt}$ を求め積分すれば $[\text{M}]$ は反應中不變と見做し得る故

$$\frac{1}{[\text{OH}]_t} - \frac{1}{[\text{OH}]_0} = k[\text{M}]t$$

然るに(1a), (2a)の場合は單に k/t となる。

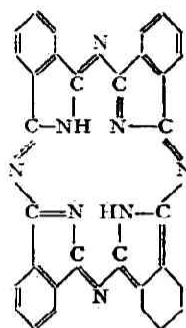
表よりみれば k は H_2O 壓力又は He の増加と共に増加するを以つて OH の再結合が(1a), (2a)でなく, (1)又は(2)に依ることは明かである。次に第三體が壁であるか H_2O 分子であるかを決定する爲反應管の内に KCl を塗付した處が $\frac{1}{10}$ 秒で既に OH が認められなくなつた。之を硝子表面の $\frac{1}{10}$ 秒の場合の $\frac{1}{10}$ 秒に比すれば, KCl が OH を吸着して(1)又は(2)の再結合を促進したことが判る。之は KCl を塗付しない場合には硝子表面の壁反應が主でなく氣相中の均一系反應が主であつたことを示す。更に(1)(2)の何れをとるべきかを決定する爲, 著者は H_2O_2 をその吸収スペクトル ($\lambda < 3100\text{\AA}$) によつて求めたが少くとも 1.0 mmHg 以上は存在せぬ事を確かめ(OH は 0.1 mmHg の程度), 結局何も塗つてない硝子管中の H_2O 放電停止後の OH 基の消失は(2)なる氣相中に於ける三分子反應が最も大なる役割をなしてゐると結論してゐる。(志田)

72. フタロシアニン及び銅フタロシアニンによる水素の活性化

M. Calvin, E. G. Cockbain, D. D. Eley & M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 32, 1436~46 (1936).

酵素が水素を活性化する機構に就ては現在の處殆んど不明であるが著者は葉綠素やヘミン等の核をなしてゐるポルフィン構造によく似た中心核を有する標題物質の結晶が, 恰も金屬觸媒の如く水素の關係

する氣體反應の觸媒として働く事を見出し, 此物質が水素を活性化する機構を考察してゐる。實驗は主としてフタロシアニンに就いて行つてゐる(銅フタロシアニンの方活性が弱い)。之は圖の如き構造を有し, 紫色の結晶で 400°C で昇華再結晶可能な安定な物質である。此結晶を用ひて次の反應を行はしめた。



1. 重水素との原子交換。

重水素を含んだ水素と共に $250^\circ\sim 500^\circ\text{C}$ に熱すると, 分析の結果フタロシアニン分子の中の水素原子が約2個重水素原子と置換する事が解つた。之はベンゼン核の水素でなく中央環の水素である事が想像される。即ち此空素と結合した水素が動き易いと云ふ事になる。

なる。

2. 重水素と水との交換反應。

前の反應の起るよりも低い温度に於て $\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HD} + \text{HDO}$ の反應を促進する事が解つた。

3. 酸素と水素との結合。

$250^\circ\sim 370^\circ\text{C}$ に於ては此反應は觸媒なしには殆んど起らぬがフタロシアニンが存在すると速に起る。活性化熱は 18 Kcal 。

4. 溶媒の影響。

前記1の反應の際フタロシアニンは結晶を用ひたが, 之をベンゾフェノン等に溶して使用すると反應を起さない。之は溶媒分子が活性中心に結合する爲であらう。又フタロシアニン以外の物質例へばアンラセンの如きものは觸媒能の無い事を知つた。

5. バラ水素の轉移。

前記諸實驗によりフタロシアニンは水素分子を活性化する事が解つたが, 尙バラ水素の轉移を行はしめると一層明瞭となる。實驗により活性化熱 6 Kcal となり, ニッケル等を觸媒とした場合と殆んど同じ値となつた。故に金屬觸媒の場合知られてゐる様に水素分子は原子に解離してフタロシアニンに吸着されるものと考へられる。フタロシアニン分子の中心環をなしてゐる4個の N 原子が其活性中心であるらしい。若し然りとすれば $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightarrow 2\text{HD}$ の反應も二個の水素分子を夫々原子に解離して吸着し得るから吸着さへ容易に行はれたら此反應も促進するであらうと云つてゐる。

尚、酸素と水素の結合反応の活性化熱から人體の温度に於ける反應速度を計算すると毎秒25 ccの酸素を消費することとなる(フタロシアニオン0.1gmが単分子層に擴がるものとして計算)。此速度は人間の呼吸速度よりも大きい。水素の燃焼速度と有機物の酸化速度とは異なるがフタロシアニオン類の酵素による新陳代謝の速度の相當大きい事が此計算によつて點頭される。(窪川)

73. K 光電面の水素に依る増感

R. C. Bosworth, Trans. Farad. Soc.,

32, 1369~75 (1936).

Suhrmann 等の研究に依れば K 薄膜は單に水素分子に觸れた丈では光電感度に影響はない。又、この水素を通して放電を起させる丈でも變化はないが水素イオンが K 面に衝突する様な電極配置を施した場合に始めて著しい増感作用が現れる。斯くして得られた表面は純 K 面とは全然異なり、X 線廻折法で檢べた結果に依れば、KH₂ と K の微結晶が混在する事がわかつた。

又、Lukirsky や Raynoff はこの増感面は KII 表面に K が一原子的に吸着された -KIIK なる層であると考へて居る。

一方分子狀水素は K 表面と反應しないが、純 W 表面には容易に吸着すると考へられて居る。K 面の格子恒数は5.25Å, W のそれは、2.56Å, 而して H₂ の二原子内の平均間隔は0.76Å とされて居る。斯う云ふ事から K 表面に H₂ 分子が作用し難いのは、その爲に先づ H-H 内の間隔が狭げられねばならぬと云ふ事と關係がある事と思はれる。

著者は W の表面に K 或は H の吸着膜をつくりその光電感度の變化から、吸着膜の性質を考察して居る。

先づ最初に W 表面に Kunsman のカリウム源 (Fe₂O₃+Al₂O₃+K₂O を白金線上に塗りつけて還元せるものであつて、K⁺ion 放出源として優秀なるもの、本誌紹介339頁参照)に依て、K の薄膜をつくり、その光電子放出の限界波長 λ_0 7140Å を得た。これは W-K に相當する表面と考へられる。次に之に普通の水素を 10⁻³mm 600°K に於て、この面に一時間觸れさせた後排氣した時の λ_0 には何の變化も認められなかつた。然るに、自然 W 繊維に依て得られる原子狀水素を上 K 面に觸れさせると著しく λ_0 は短波長の方につれて、5700Å 程度にもなつた。こ

れは W-K-II 表面に相當するものである。次に更にこの上に K の吸着層をつくると今度は遙に光電感度が增加して、 λ_0 =8300Å にもなつた。而してこれは W-K-II-K に相當する面と考へられる。

次に上とは別に W 表面に直接水素を吸着せしめて、W-H 面をつくりこの上に K の層をつくらせたものは λ_0 =9200Å にも及ぶ光電面が得られた。以上の結果を綜括すると次の如くなる。

| | |
|-------|----------------------------|
| W | λ_0 =2650Å=4.58 eV |
| WK | λ_0 =7140Å=1.72 " |
| WKII | 5700Å=2.16 " |
| WKIIK | 8300Å=1.49 " |
| WHK | 9200Å=1.34 " |

この最後の場合から考へると、水素は W 面に強く吸着し、WH 面は W 面に比し遙に電氣的陰性となる爲にこの表面に吸着した K 原子は一層強い分極作用を受け従てその光電子放出能が著しく増大するものと考へられる。

即ち、これに依て W-II-K 面も Langmuir, Kingdon 等に依て發見された W-O-Cs 面の如く優秀なる光電面として作用し得ることが認められたのである。

(後藤)

74. 酸化タングステン上のセシウムの移動

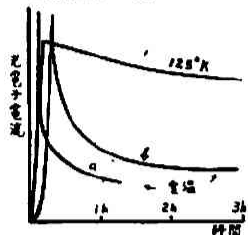
L. Frank, Trans. Farad. Soc., 32, 1403~14 (1936).

本研究の端緒は酸化鐵の表面に Cs の原子線をあてると光電子的性質を生じ、Cs の供給を斷つとその光電子電流は漸次減衰する事を見出した事にある。著者は此の光電子的活性の減衰機構を更に研究せんとし、鐵よりも扱い易いタングステンを用ひて實驗を行つた。

實驗の方法の概要を述べると、高度の眞空中に於て一定温度に保つたタングステンの細いリボン(10⁻¹ cm の厚さに酸化して置く)の中央部の一點へ Cs の一定強度の原子線をあてつゝその部分からの光電子電流(光源は水銀燈)を測定し次に或る時間の後 Cs の原子線を中斷してその後の光電子電流の減衰を測定するのである。リボンの表面に衝突する Cs 原子の数はリボンの温度が高い時(600°C)は衝突した Cs が全部陽イオンとなつて再蒸發するからその陽電流を測定して算出するが、又はリボンの温度が低い時は Cs は全部リボンに吸着されてゐるから測定後之を加熱して全部陽イオンとして追出しその陽イオン

の量から算出出来る。

實驗結果の例は圖に示した如きものである。減衰



の速度は高温に於ては早く、低温では緩慢である。又同一温度に於ても弱い原子線を用いた場合(曲線b)は同一の光電子電流に到達する時間が長くなる事

がわかる。

斯かる減衰現象を呈する機構としては一應種々考へられやう。即ち 1) 氣相から何か瓦斯が表面に吸着する爲、2) 一旦表面に吸着された Cs 原子が再蒸發する爲、3) 表面に吸着された Cs が二元的に擴がる爲、4) Cs が表面から酸化タンゲステンの内部へ擴散移動する爲、此の中 1) により氣體が吸着するとすれば、それは非常に短時間内に起るべきであり、且つ光電効果に對して非常に大きな影響を與へなければならぬから減衰の原因とは考へられない。2) は減衰の測定後に於てリボンを加熱して Cs を全部イオンとして回収し得る事から明かに否定出来る。又 3) は光電子電流の強さの分布(Cs を沈積した部分の兩側に於ける)が減衰後も殆ど變化しない事から否定される。結局問題になるのは 4) であるが、實際又此の機構は實驗結果を説明するのに甚だ都合である。即ち表面の Cs が内部へ擴散する速度は温度が高い程早く従つて又減衰の速度も高温程大なるべきである。又原子線により供給される Cs 原子の数が少い程内部へ擴散する量の割合が大きくなり、従つて一定の光電子電流に相當する表面濃度に到達する時間がより長くかかるわけである。

そこで著者は簡単な擴散の式を用ひて各温度に於ける圖の如き光電子電流の曲線から擴散の活性化熱を概算して 0.3~0.6 Volt 程度の値を得てゐる。

(外山)

75. 白金表面に於ける接觸的酸素水素結合

D. L. Chapman & P. W. Reynold, Proc. Roy. Soc. [A], 156, 284~306(1936).

酸素水素反應に白金線を觸媒として用ひた場合に於ても、觸媒の前處理が其活性度に非常に大きな影響を及ぼすものである。沸騰せる鹽酸又は硝酸中に浸して置いて、常溫に於ては酸素水素反應に活性

を持たないが、之を 1000°C の温度に於て低壓の酸素中に約 2 時間酸化し、續いて同時間位排氣する事を交互に繰返す事に依つて賦活されるに至る。かくの如き活性白金線を矢張り 1000°C に於て低壓水素中で 2 時間程還元して續いて排氣し更に低壓酸素中で酸化すると殆んど活性を失つてしまひ、之は 1000°C に於て長く酸化と排氣を行ふとも活性が恢復出来ない、唯之を鹽酸又は硝酸處理に掛けてから 1000°C で酸化する操作を繰返へす事に依つてのみ最初の活性度に段々と恢復せしめ得るのである。

元來市販の最純と稱せられる Heraeus の白金でも相當の不純物があり、鹽基性金屬特に銅が不可避であるが、此等の金屬は、白金が水素中で還元されてゐる状態にある時には白金中を移動して表面に出て来るが、酸化物の状態のまま白金中に存在するものは移動性がないと假定すれば上述の還元排氣酸化處理に依る不活性化は鹽基性金屬が表面に出て其處で酸化を受けて酸化物被覆を造り、白金を不活性にすると説明出来るのである。

此説明の證明として著者は長らく水素中で加熱した白金は、一旦排氣した後酸素中で加熱すると白金を飽和するに要するより遙かに多量の酸素が吸収される事實を擧げてゐる。

又試料中の不純物特に銅の含量に依つて舉動が異なるべきは想像されるので、著者は銅の無い白金を造るのに苦心したが、溶液から注意深く精製した白金を以てしても、精密なスペクトル分析に掛けて見ると、銅だけがどうしても取れなかつたが、此試料の純度は最も高く之では一回の還元排氣酸化處理に依る活性度の減少は最も尠く、Heraeus の白金之に續き、銅含有量 0.05% に成る様に銅を附加したものでは活性度減少は非常に大きい事を示してゐる。

結局斯る前處理に依つて白金觸媒の活性度の變化するのを白金其自身に依るものとせず不純物特に銅の作用が其主なるものだとする。(小野)

76. ゲルに及ぼす超音波の影響

H. Freundlich & K. Söllner, Trans. Farad. Soc., 32, 966~70 (1936).

酸化鐵、酸化アルミニウム、ベントナイト、マロン酸バリウム等の thixotropic hydrogel が強力なる超音波に依つて數秒にして液化する現象は數年前より報告されて居る處である。試験管に入れられたこれ

らのゲルは空気との界面より液化を始め、鐵の場合の如きは色の變化に依り其の推移が容易に認められる。無數の氣泡を含んだ酸化アルミニウムゲルに超音波を放射すると氣泡が上昇する事、並びに試験管を逆さにしてもゲルは管より抜けて落ちる事なく、空気との界面より液化する事實等に徴しても明かである。前報 [C. Bondya and K. Söllner, Trans. Farad. Soc., 31, 835 (1935)] に於て超音波に依る乳化作用の機構を説明したが、ゲルの液化も同様に説明し得る。油/水系の乳化は cavitation 並びに collapse of cavities に依るものとしたがゲルの液化もこの作用に依つて生ずるものとする事が出来る。即ち cavitation, collapse of cavities の發生を妨害する様な外壓の減少及び増加は、超音波のゲルの液化作用を減退せしめるのであつて前述の乳化の場合と一致する。次にセラチンを試験管に詰めて水を入れ超音波を放射すると10~20秒にて結塊を生じ、40~60秒にて完全に解膠する。この場合も外壓を高壓又は真空にすると解膠は極く微か又は全く起らぬ。他の有機液體への膠、ゴム、稀鹽酸への酸化アルミニウム等の場合も同様である。即ち thixotropic hydrogel の液化、膠、セラチン等の解膠は超音波に依つて生ずる cavitation 及び collapse of cavities に依るものであつて水/油系の乳化と同一機構に依り説明し得るものである。(平林)

77. 超音波による凝結の實驗

R. C. Parker, Trans. Farad. Soc., 32, 1115~25 (1936).

超音波によつてエロゾルとしての煙が如何に凝結するかを實驗したものである。内容12立の瓶中にて9.7瓦のマグネシウムを電氣的に發火せしめ、得られた煙を試料としてこれを測定用容器に入れる。この容器は内徑2cm、長さ16.5cm、の硝子管で一方は平らな硝子板で封じ、他方は振盪子水晶をはめ、これ

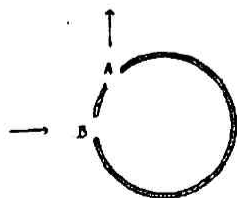


Fig. 1

がこの場合にもこれと同様の方法を探るのである。

から6cm.の所に測定用の小窓をFig. 1の様に設けておく、稀薄な膠質液に於ては限外顯微鏡によつてブラウン運動をする粒子の数を數へて濃度を計算する

Zeiss の23.5 mm. の對物レンズと區別入の接眼レンズ($\times 12.5$)を用ひ一定容積中の粒子の数を一定時間内に讀取るので普通その數は7~8を出ない。一定時

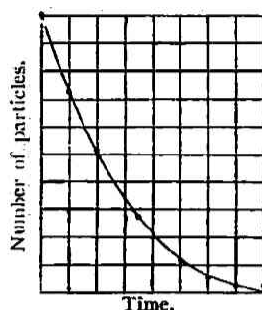


Fig. 2

間超音波を放射した後一定容積中に含まれる煙の微粒子の数を測定してFig. 2の如き結果を得た。圖の縦軸は粒子の数の割合を初濃度を10として表はしたものである。この報告の終りに E. G. Richardson, K. Söllner, E. Hiedemann, R. G. Parker 等の諸氏により、超音波の振幅、振動數、cavitation、分散能等の影響その他についての討論が加へられて居る。(平林)

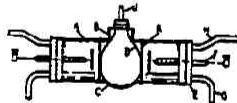
78. 簡單にして安價なる電気透析器

F. E. Bartell, Ind. Eng. chem.

(Anal. Ed.) 8, 247 (1936).

装置は下圖の如くで簡單で安價に而も隔膜は容易に調製される點が特徴である。

A はガラス管(直徑6cm 長さ20cm)で短管 B (直徑約5cm 長さ4~5cm)が附いてゐる。A 管の兩端は No. 13 のゴム栓で、きつちり閉ぢられてゐる。此のゴム栓には3つの孔があけてあつて電極 F 流入管 G 出管 H を挿入する。



D はコロヂウムサックで透析せんとする液體を之に入れて B より入れる。サックがしつ

くり入る様に C の所がふくませてある。孔のあいた板 (Celluloid 或は pyralin) K が管中に入れてあつて之はコロヂウムサックが電極と觸れない様に支へるためのものである。J. は サック 内の滲透壓が高くなるのを防ぐための管である。

透析用のコロヂウムは 3gr の nitrocellulose に 25 c.c. の ethanol を加へ次に此の混合物を約15分間放置し75c.c. の ether を加へたるものを用ひる。之を 200 c.c. の圓底フラスコ内面の壁に附着させて膜を作り、水で處理して離すのである。(梶川)

79. 遠心濾過管

D. F. Houston & C. Saylor, Ind. Eng.

Chem. (Anal. Ed.) 8, 302 (1936).

遠心濾過法は結晶を液體より分離するのに、際しては急速で有効な方法であるが、少量の物質を處置するには不便である。著者等は左圖の様な簡單なる濾過管を考案して、斯る場合の遠心濾過に便ならしめた。即ち普通の遠心濾過管に濾過堆場と多孔性の支板と受器とを備へたるものである。受器は厚壁の硝子管であつて管中にゆるくはめてあり、底にゴム管をつけてある。而して其の上端と多孔板との接觸をよくするために磨り合せにしてある。濾過堆場は底部が多孔性のもので即ち Gooch の堆場に濾紙をつけたもの或はガラス濾過器を用ひてよい。管内に上述の如き附屬品を備へたる遠心濾過管を圖示の如きゴム栓で蓋し、遠心機にかけないのである。斯る濾過管を用ひると任意の温度で濾過操作を迅速に行ふことが可能であり、又得た結晶の量を秤量するにも便である。

(桐川)

80. 使用範圍100°~250°Cの無機恒温槽液に就て

B. E. Christensen & A. E. King, Ind. Eng.

Chem. (Anal. Ed.) 8, 194 (1936).

有機酸化を取扱ふ實驗に於ては、次の様な諸性質を兼備した恒温槽を使用する必要がある。

1) 温度範圍125°~250°C. 2) 熱容量が相當大なる事、3) なるべく發煙せぬ事、4) 長時間の使用後も

透明さを保つ事、5) 硝子器具から容易にとれる事、6) 發火の危険なき事。

普通一般に用ひられる有機物質では上の條件の後の5ヶ條に合はない。無機物質の中では易熔合金と硫酸とがこの目的に使はれて居るが、易熔合金は熱容量が小さくて比重が大きいの都合が悪い。硫酸は發煙し易いから煙突をつける必要があるので使用が制限され、且高温の値で取扱ふのには危険が伴ふ。硝酸鹽類は、上の様な低温には使へない。

そこで色々他の無機物に就て研究の結果、オルト及メタ燐酸の混合物がこの目的に適する事を知つた。メタ燐酸は150°C 以上では透明な液體となる。之に85% のオルト燐酸を種々の割合に混じてその性質の變化を驗して見た。

これらの混合體は使用前豫め、260°C に加熱して水蒸氣を追出して置く必要がある。その結果を表に示すと次の通りである。

| No | 混合重量比 85% H ₃ PO ₄ HPO ₃ | 水 蒸 氣 發生温度 | 發煙 温度 | 室温に於 ける状態 |
|----|--|---------------|----------|--------------|
| 1 | 1 | 1 | 250°以上 | 340° 固 體 |
| 2 | 2 | 1 | " | " 粘稠液 |
| 3 | 3 | 1 | " | " 粘稠度稍小 |
| 4 | 4 | 1 | " | " 粘度小 |
| 5 | 6 | 1 | " | " 粘度小 |

普通の目的には No. 4 が最も適當であつた。340°C に近い高温には No. 2 が適當であるが、20°C になると固化する。No. 3 の如きは1ヶ月以上連續使用して、何の變化も認められなかつた。(下元)